

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

1/1 - (C) FILE CAPLUS
STN CA Caesar accession number : 1612
AN - 1994:712027 CAPLUS
DN - 121:312027
TI - Radiation-sensitive composition for photoresist
IN - Murata, Makoto; Kobayashi, Hidekazu; Tsuji, Akira
PA - Japan Synthetic Rubber Co Ltd, Japan
SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 16 pp.
CODEN: JKXXAF

XP-002256060

DT - Patent
LA - Japanese
IC - ICM G03F007/039
ICS G03F007/004;G03F7/028;H01L21/027
CC - 74-5 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and
Other Reprographic Processes)

FAN.CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|----|--|------|----------|-----------------|--------------|
| PN | JP6161111 | A | 19940607 | JP 1992-316683 | 19921126 <-- |
| PR | JP 1992-316683 | | | | 19921126 |
| GI | Diagram(s) available in offline prints and/or printed CA Issue. | | | | |
| AB | The title compn. contains a radiation-sensitive acid-releasing agent and a polymer of styrene-type repeating unit I [Y = Am(CH2)nCO2R4; R1 = H, Me; R2-3 = H, halo, alkyl, alkoxy; A = CH2O, CO; m = 0, 1; n = 1-3] or a polymer including repeating unit I (Y = CO2R5; R5 = tert-alkyl) and I (Y = R6; R6 = H, OH, CH2OH). The compn. is useful for excimer laser resist. | | | | |
| ST | radiation sensitive photoresist; styrene type monomer polymer photoresist; acid releasing radiation sensitive magnet | | | | |
| IT | Resists (photo-, radiation-sensitive, styrene-type monomer polymer contg. radiation-sensitive acid-releasing agent, for excimer laser) | | | | |
| IT | 5292-43-3DP, tert-Butyl bromoacetate, reaction products with vinyl alc. polymers 56552-12-6DP, reaction products with tert-Bu bromoacetate 152845-53-9DP, hydrolyzed 152845-53-9P 158981-24-9P 158981-25-0P, 4-Isopropenylphenol-tert-butyl 4-vinylbenzoate copolymer 158981-27-2P, tert-Pentyl 3-vinylbenzoate-styrene copolymer RL: PREP (Preparation) (prepn. of, contg. radiation-sensitive acid-releasing agent, for photoresist) | | | | |
| IT | 6293-66-9, Diphenyliodonium 4-methylbenzenesulfonate 66003-78-9, Triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate 154161-38-3, Diphenyliodonium pyrenesulfonate RL: USES (Uses) (radiation-sensitive acid-releasing agent, for photoresist contg. styrene-type monomer) | | | | |

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-161111

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|---------------|--------------|
| G 0 3 F 7/039 | 5 0 1 | | | |
| 7/004 | 5 0 3 | | | |
| 7/028 | | | | |
| H 0 1 L 21/027 | | 7352-4M | H 0 1 L 21/30 | 3 0 1 R |
| | | | 審査請求 未請求 | 請求項の数2(全16頁) |

(21)出願番号 特願平4-316683

(22)出願日 平成4年(1992)11月26日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 村田 誠

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 小林 英一

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 辻 昭

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大島 正孝

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 高感度で、優れたパターン形状を与えることができ、しかも解像性に優れるレジスト材料として好適に用いることができる感放射線性樹脂組成物を提供する。

【構成】 4- ϵ -アルコキシカルボニルメチルスチレン重合体、4-ビニル安息香酸 ϵ -アルキルとイソプロペニルフェノールとの共重合体などの重合体と感放射線性酸形成剤からなる。

(2)

特開平6-161111

1

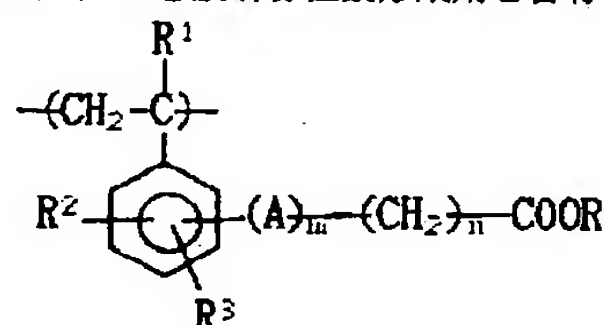
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体(A)と感放射線性酸形成剤を含有する感*

*放射線性樹脂組成物。

【化1】



... (1)

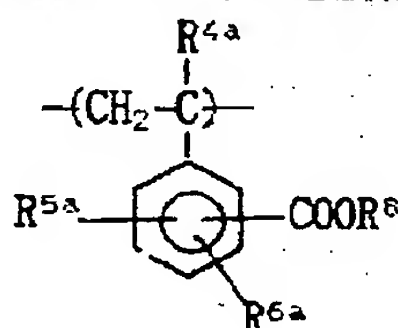
但し、上記式において、Rはt-アルキル基を示し、R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²およびR³は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、Aは $-\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{C}(=\text{O})-$ の二価の基を示し、

mは0または1であり、nは1~3の整数を示す。

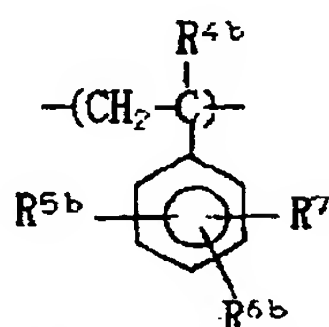
【請求項2】 下記式(2-a)および(2-b)で示される繰り返し単位を有する重合体(B)と感放射線性*20

※酸形成剤を含有する感放射線性樹脂組成物。

【化2】



... (2-a)



... (2-b)

但し、上記式において、R^{4a}およびR^{4b}は各々独立に水素原子またはメチル基を示し、R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}およびR^{6b}は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、R⁷は水素原子、水酸基またはメチロール基を示し、R⁸はt-アルキル基を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特にエキシマレーザーなどの遠紫外線の如き放射線を用いる微細加工に有用なレジスト材料用として好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が進ん

40

であり、近年では、0.5 μm以下の微細加工を安定的に行うことのできる技術が必要とされている。そのため、用いられるレジストにおいても、0.5 μm以下のパターンを精度良く形成することが必要であるが、従来の可視光線(700~400 nm)または近紫外線(400~300 nm)を用いる方法では、0.5 μm以下のパターンを精度良く形成することは極めて困難である。それ故、より波長の短い(300 nm以下)放射線の利用が検討されている。

【0003】 このような放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーなどに代表される遠紫外線や、X線、電子線などを挙げることができ、これらのうち、特に注目されているのがエキシマレーザーである。

50

【0004】 このようなエキシマレーザーの照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性の官能基を有

する化合物と感放射線性酸形成剤から成る、化学増幅効果を利用した組成物が提案されている。

【0005】例えば、特公平2-27660号公報においてカルボン酸の t -ブチルエステルまたはフェノールの t -ブチルカルボナートよりなる基を有する重合体と、放射線にさらされたときに酸を生じる化合物とを含むレジスト組成物が提案されている。これは、放射線の照射により発生した酸の作用により重合体に存在する t -ブチルエステル基あるいは t -ブチルカルボナート基が解離して重合体が酸性の基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の放射線を照射した領域がアルカリ現像液に易溶解性になる現象を利用したものであり、好ましい該重合体としてポリ(p - t -ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン)、ポリ(p - t -ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(t -ブチル- p -ビニルベンゾエート)、ポリ(t -ブチル- p -イ*

*ソプロベニルフェニルオキシアセテート)、ポリ(t -ブチルメタクリレート)などが具体的に例示されている。

【0006】

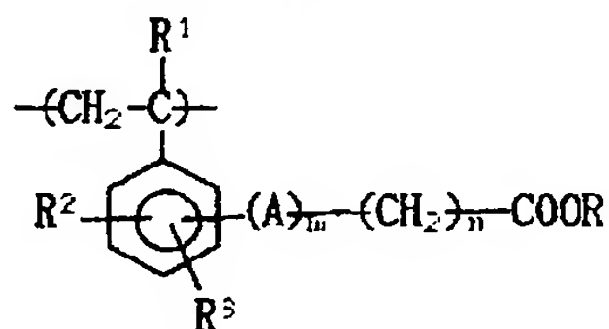
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度で、優れたパターン形状を与えることができ、しかも解像性に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明のさらなる他の目的および利点は以下の説明から明らかとなろう。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第1に、下記式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体(A)と感放射線性酸形成剤を含有する感放射線性樹脂組成物が提供される。

【0008】

【化3】



... (1)

但し、上記式において、Rは t -アルキル基を示し、R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²およびR³は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、Aは $-\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{C}(=\text{O})-$ の二価の基を示し、

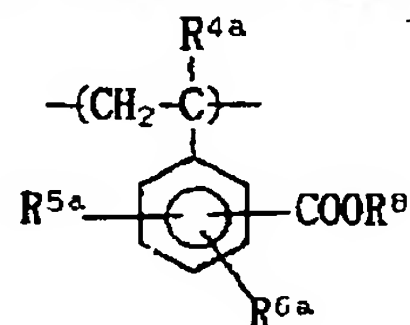
mは0または1であり、nは1~3の整数を示す。

【0009】更に本発明によれば、第2に、下記式(2-a)および(2-b)で示される繰り返し単位を有する重合体(B)と感放射線性酸形成剤を含有する感放射線*

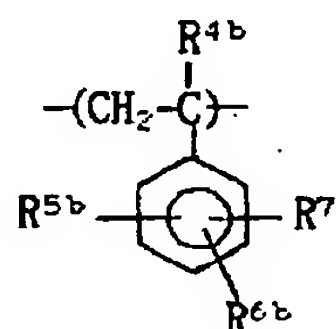
※線性樹脂組成物が提供される。

【0010】

【化4】



... (2-a)



... (2-b)

【0011】但し、上記式(2-a)および(2-b)において、R^{4a}およびR^{4b}は各々独立に水素原子または

メチル基を示し、R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}およびR^{6b}は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコ

キシ基を示し、 R^7 は水素原子、水酸基またはメチロール基を示し、 R^8 は t -アルキル基を示す。

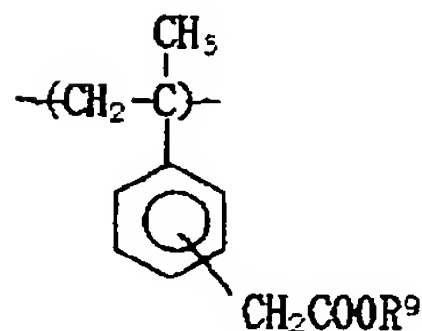
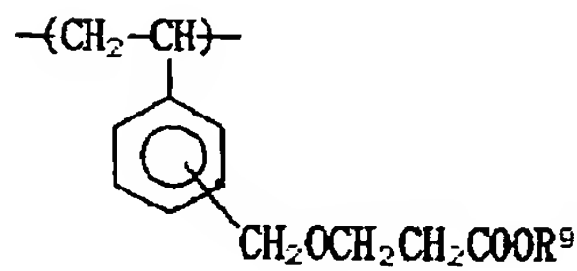
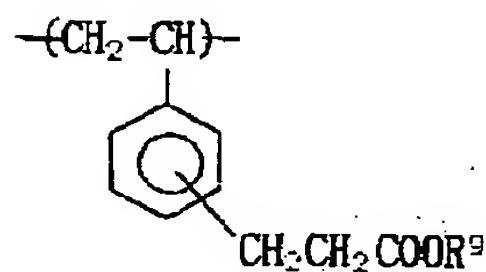
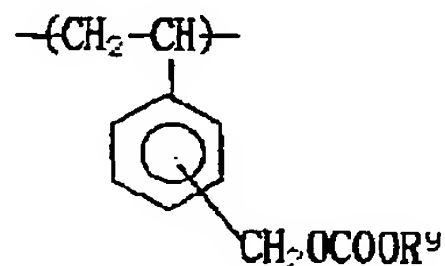
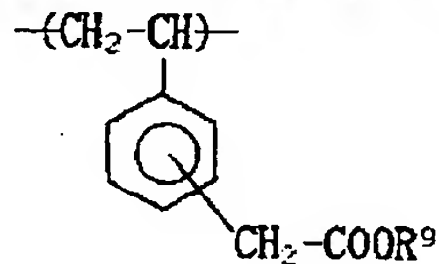
【0012】本発明においては、放射線の照射により感放射線性酸形成剤から発生した酸の作用により、重合体(A)および(B)のエステル基が酸分解して側鎖にカルボキシ基を有する構造に変化する。その結果、変化した重合体(A)および(B)はアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。従って、本発明の組成物を例えば、ポジ型のレジスト材料に用いた場合、放射線照射部がアルカリ性現像液によって溶解、除去される。

* 10

*【0013】本発明の重合体(A)は前記式(1)で示される繰返し単位を含み、前記式(1)において、 R は好ましくは炭素数4~10の t -アルキル基であり、 R^1 および R^3 のアルキル基およびアルコキシ基の炭素数は好ましくは1~4である。前記式(1)で示される繰返し単位のうち、好ましい構造として以下のものを挙げることができる。

【0014】

【化5】



但し、上記式において、 R^9 は t -ブチル基または t -ペンチル基を示す。

【0015】これらの式(1)で示される繰返し単位は単独または二種以上混合して用いることができる。

【0016】本発明における重合体(A)は前記式(1)で示される繰返し単位のみで構成されていてもよいし、その他の繰返し単位を含むこともできる。そ

他の繰返し単位としては下記式(3)~(5)で表わされる繰返し単位、

【0017】

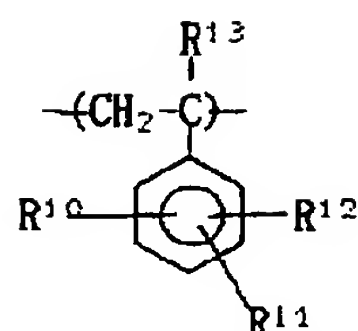
【化6】

(5)

特開平6-161111

7

8



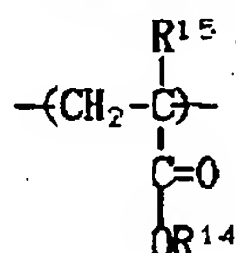
... (3)

【0018】但し、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ヒドロキシメチル基、カルボキシメチル基、アルキル基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシ*10

*基、好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基を示し、 R^{13} は水素原子またはメチル基を示す

【0019】

【化7】



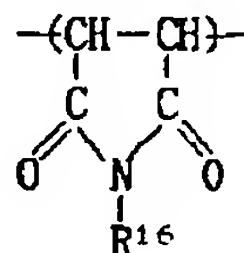
... (4)

【0020】但し、 R^{14} は水素原子またはアルキル基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{15} は水素原子またはメチル基を示す

※【0021】

【化8】

※



... (5)

【0022】但し、 R^{16} は水素原子、メチル基、フェニル基またはヒドロキシフェニル基を示す

【0023】および無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フマロニトリル、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾールあるいはビニルアニリンの如き重合性二重結合を有する化合物の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を好ましいものとして挙げることができる。これらのうち、特に好ましい繰返し単位は、 α -メチルスチレン、スチレンあるいは無水マレイン酸の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位である。

【0024】本発明の重合体(A)が前記式(1)で示される繰返し単位を含む割合は、その他の繰返し単位の種類により一概に定めることができないが、通常、繰返し単位数の10%以上、好ましくは15%以上、特に好ましくは20%以上である。10%未満ではレジ

ストパターン形成に十分な効用を来さないが、放射線照射部の現像液への溶解性が確保できる範囲において、前記式(1)で示される繰返し単位の割合が低い方がパターン形状および寸法の制御性の観点からは好ましい。

【0025】本発明における重合体(B)は前記式(2-a)および(2-b)で示される繰返し単位を含み、前記式(2-a)の繰返し単位数をp、前記式(2-b)の繰返し単位数をqとしたとき、 $p/(p+q)$ の値は、好ましくは0.1～0.5、より好ましくは0.1～0.3である。

【0026】前記式(2-a)で示される繰返し単位の好ましい具体例として以下のものを挙げるができる。

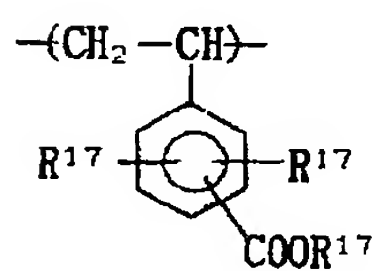
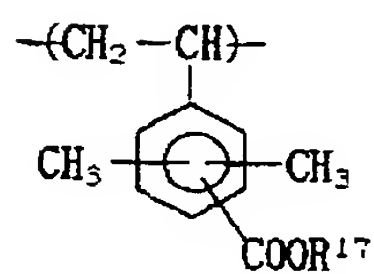
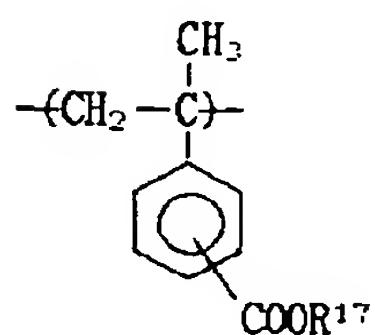
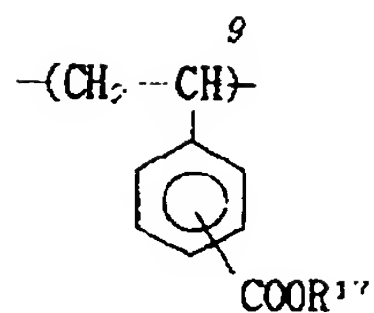
【0027】

【化9】

(6)

特開平6-161111

10

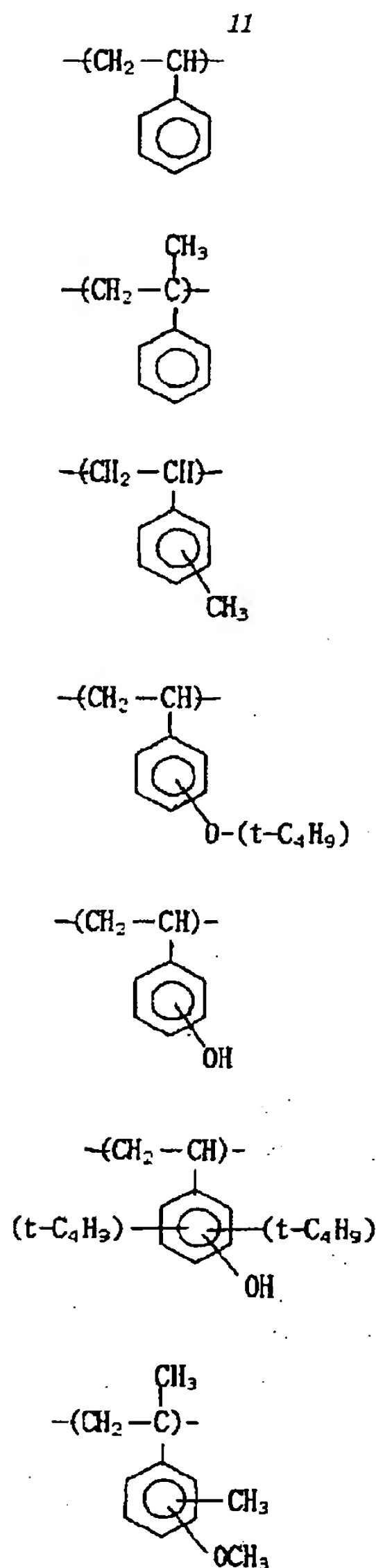


但し、上記式において、R¹⁷はt-ブチル基またはt-ペンチル基を示す。

【0028】また、前記式(2-b)で示される繰り返し単位の好ましい具体例としては以下のものを挙げるこ
とができる。

【0029】

【化10】



【0030】これらの前記式(2-a)および(2-b)で示される繰返し単位は、単独でまたは二種以上併用して用いることができる。

【0031】重合体(B)は前記式(2-a)および

(7)

特開平6-161111

12

(2-b)で示される繰返し単位のみで構成されていてもよいし、その他の繰返し単位を含むこともできる。その他の繰返し単位としては、前記式(3)~(5)で表わされる繰返し単位、および無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フマロニトリル、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾールあるいはビニルアニリンの如き重合性二重結合を有する化合物の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を好ましいものとして挙げる
10 ことができる。これらのうち、特に好ましい繰返し単位は、無水マレイン酸の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位である。

【0032】本発明の重合体(B)が前記式(2-a)および(2-b)で示される繰返し単位を含む割合は、その他の繰返し単位の種類により一概に定めることができないが、通常、総繰返し単位数の10%以上、好ましくは15%以上、特に好ましくは20%以上である。また放射線照射部の現像液への溶解性が確保できる
20 範囲内において、式(2-a)および(2-b)で示される繰返し単位の割合が低い方がパターン形状および寸法の制御性の観点からは好ましい。

【0033】本発明における重合体(A)および(B)の好ましいポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)は、1,000~100,000、特に好ましくは2,000~50,000である。

【0034】本発明では重合体(A)および(B)を併用することができる。また、その他の重合体を本発明の目的を損わない範囲で混合することもできる。ここで、その他の重合体の具体例としては、ヒドロキシスチレン、
30 イソプロベニルフェノール、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸の如き重合性二重結合を含有する化合物の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を有するものが好ましい。

【0035】感放射線性酸形成剤は、放射線の照射により酸を形成する化合物であり、このような化合物としてはオニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、ニトロベンジル化合物などを挙げる
40 ことができ、具体的には以下に示す化合物を例示することができる。

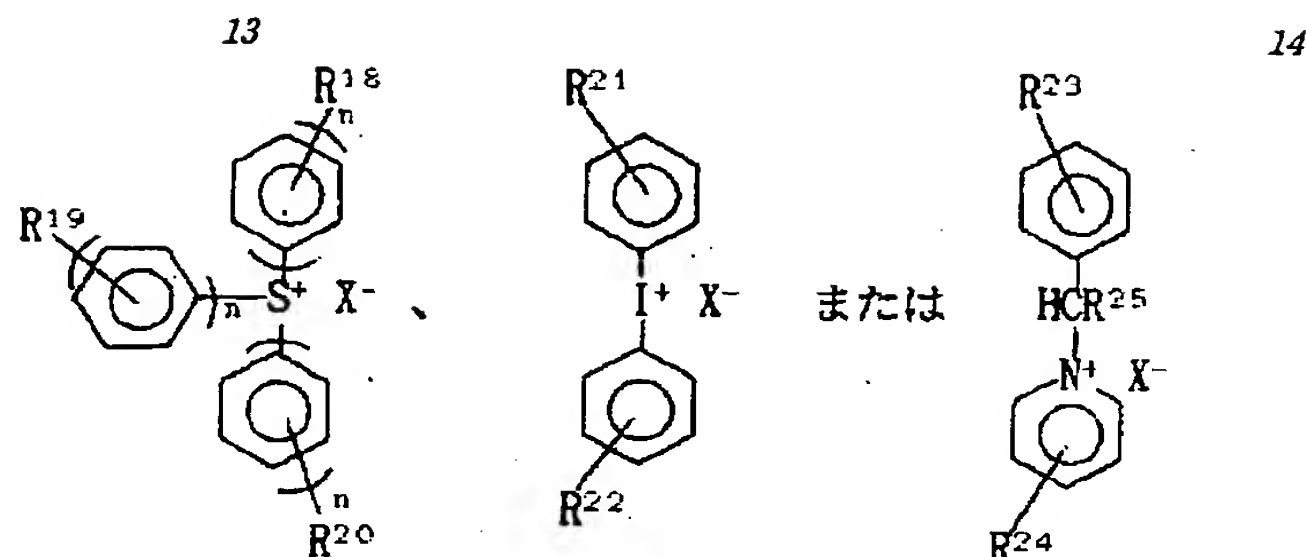
【0036】オニウム塩：ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩などを挙げる
50 ことができる。好ましくは、下記式で表わされる化合物である。

【0037】

【化11】

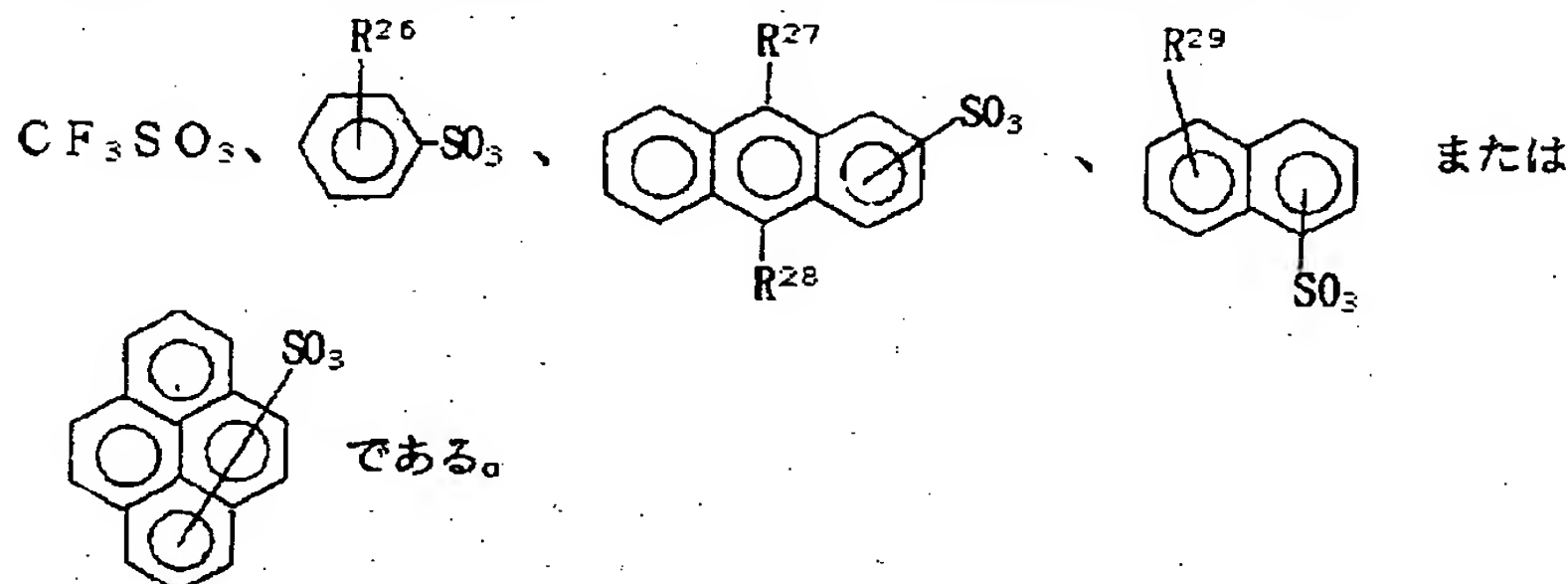
(8)

特開平6-161111



但し、上記式において、 $R^{19} \sim R^{25}$ は各々独立に水素原子、アミノ基、ニトロ基、フェナシル基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基またはアラルキル基を示し、 n は0または1を示す。

X は、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、 CF_3CO_2 、 ClO_4 、



なお、ここで R^{26} は水素原子、アミノ基、アニリノ基、アルキル基またはアルコキシ基を示し、 R^{27} および R^{28} は各々独立にアルコキシ基を示し、 R^{29} は水素原子、アミノ基、アニリノ基、アルキル基またはアルコキシ基を示す。

【0038】 以上のようなオニウム塩のなかでも、特に好ましいものはトリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネートなどである。

【0039】 ハロゲン含有化合物：ハロアルキル基含有炭化水素系化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などを挙げる事ができる。好ましくは1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどである。

【0040】 ジアゾケトン化合物：1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナ

フトキノン化合物などを挙げる事ができる。好ましくは1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1-ビス(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジル)フェニル]エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルなどである。

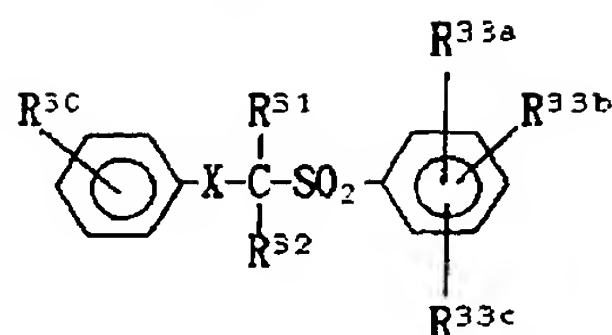
【0041】 スルホン化合物： β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンなどを挙げる事ができる。好ましくは下記式

【0042】

【化12】

15

16



但し、Xは $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ または SO_2 を示し、R³⁰～R³²は各々独立にアルキル基

またはハロゲン原子を示し、R^{33a}～R^{33c}は各々独立に水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を示す。

【0043】で表わされる化合物で、特に好ましくは、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどである。

【0044】ニトロベンジル化合物：ニトロベンジルスルホネート化合物、ジニトロベンジルスルホネート化合物などを挙げることができる。好ましくは2-ニトロベンジルトシレート、2,4-ジニトロベンジルトシレー

ト、4-ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどである。

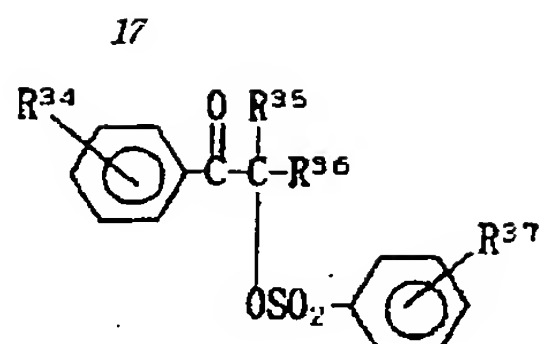
【0045】スルホン酸化合物：アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホナートなどを挙げることができ、好ましくは

【0046】

【化13】

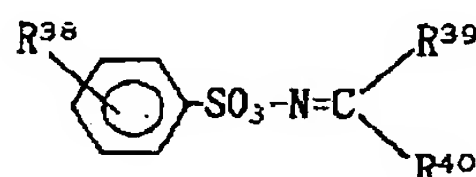
(10)

特開平6-161111



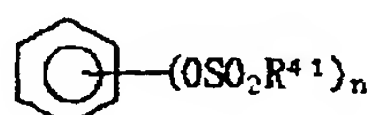
18

但し、 R^{34} および R^{37} は各々独立に水素原子またはアルキル基を示し、 R^{35} および R^{36} は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す



但し、 R^{38} は水素原子またはアルキル基を示し、 R^{39} および R^{40} は各々独立にアリール基またはアルキル基を示すかまたは互いに結合した二価の基を示す

または



但し、 R^{41} はメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、トリル基、シアノフェニル基、トリクロロフェニル基、トリフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基またはペンタフルオロフェニル基を示し、 n は1～6の整数を示す

【0047】で表わされる化合物であり、特に好ましくはベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフレートなどである。

【0048】これらの感放射線性酸形成剤のうち、オニウム塩およびジアゾケトン化合物が好ましい。

【0049】本発明において、上記の感放射線性酸形成剤は、通常、前述した重合体(A)および/または重合体(B)100重量部当り、0.1～20重量部、特に好ましくは0.5～10重量部の割合で使用される。これらの感放射線性酸形成剤は単独もしくは2種類以上を混合して使用される。

【0050】本発明の組成物は、必要に応じて、酸の作用により分解し、現像液に対する溶解を促進させることのできる化合物(以下、「成分(C)」という)を含有させることができる。これらの成分(C)は、例えば下記式

【0051】

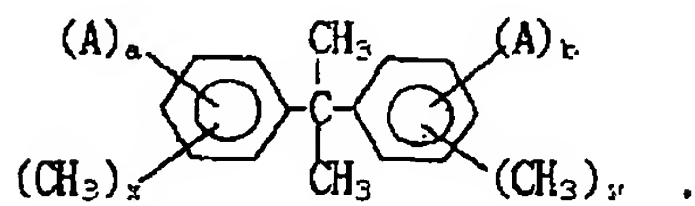
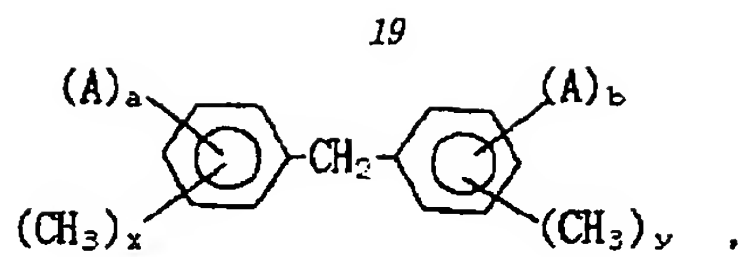
【化14】

(11)

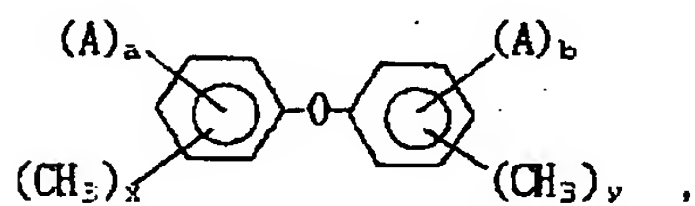
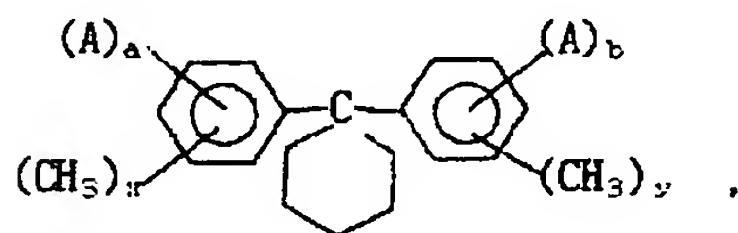
特開平6-161111

20

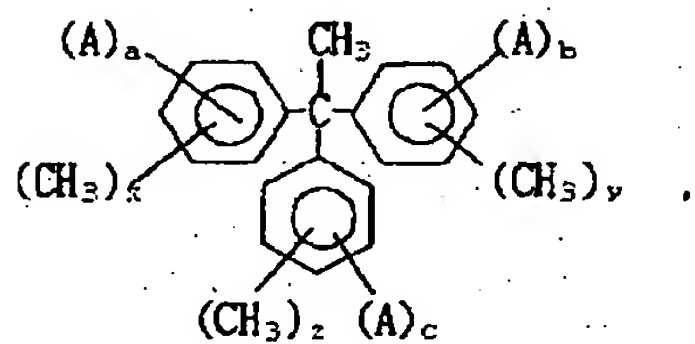
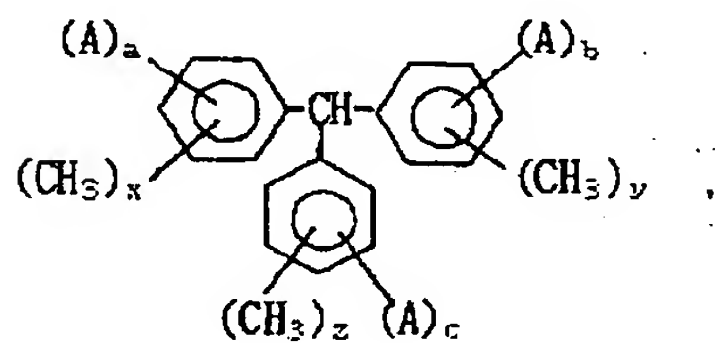
[0052]
[化15]



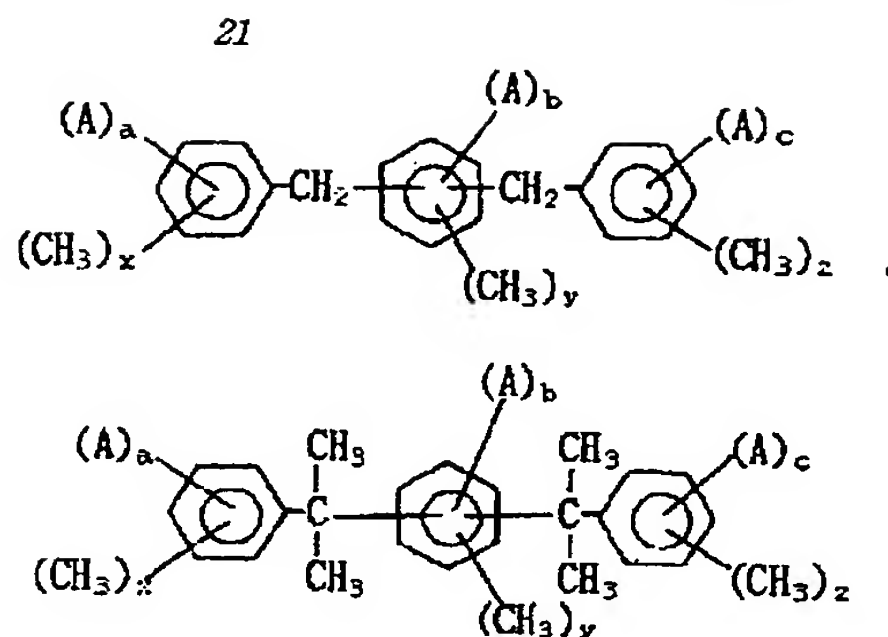
10



20



30



ここで、Aは $-OR^{42}$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR^{43}$ または $-\underset{\underset{||}{O}}{CH_2}COR^{44}$ を示し（但し、 $R^{42} \sim$

R^{44} は置換メチル基、置換エチル基、シリル基、ゲルミル基またはアルコキシカルボニル基を示す）、a、bおよびcはそれぞれ0～3の数であり（但し、いずれも0の場合は除く）、x、yおよびzはそれぞれ0～3の数である

【0053】で表わされる化合物を挙げることができる。ここで上記の置換メチル基としては、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、ベンジルオキシメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ベンジル基、トリフェニルメチル基、ジフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、ピペロニル基などを、置換エチル基としては、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基などを例示することができる。

【0054】成分(C)の配合量は重合体(A)および/または(B)100重量部当り、通常、100重量部以下であり、好ましくは50重量部以下である。

【0055】本発明の組成物は、さらに必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、例えば塗布性、ストリーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性などを改良するための界面活性剤を挙げることができる。この界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートなどが、市販品として

は、例えばエフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックスF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 75、No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）などが用いられる。

【0056】界面活性剤の配合量は、重合体(A)および/または(B)ならびに感放射線性酸形成剤の合計量100重量部当り、通常、2重量部以下である。その他の添加剤としてはハレーション防止剤、接着助剤、保安安定剤、パターン形状安定剤、消泡剤などを挙げることができる。

【0057】本発明の組成物は、前述した重合体(A)および/または(B)、感放射線性酸形成剤ならびに必要な配合される成分(C)および各種添加剤を、それぞれ必要量、溶剤に溶解させることによって調製される。この際に用いられる溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、

ート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを挙げることができる。

【0058】また、これらの溶剤には、必要に応じてベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶剤を添加することもできる。

【0059】本発明の組成物は、上記の溶液の形でシリコンウェハーなどの基板上に塗布し、乾燥することによってレジスト膜を形成する。この場合、基板上への塗布は、例えば本発明の組成物を固体分濃度が5～50重量%となるように前記の溶剤に溶解し、濾過した後、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布などにより塗布することによって行われる。

【0060】形成されたレジスト膜には、微細パターンを形成するために部分的に放射線が照射される。用いられる放射線には、エキシマレーザーなどの遠紫外線が好ましいが、感放射線性酸形成剤の種類に応じてシンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線を使用することもできる。放射線量などの照射条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類などに応じて適宜決定される。

【0061】本発明においては、レジストのみかけの感度を向上させるために、放射線照射後に加熱を行なうことが好適である。この加熱条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類などによって異なるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。

【0062】次いで行われる現像に使用される現像液としては、ポジ型のパターンを得るために、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ

n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどを溶解してなるアルカリ性水溶液などを使用することができる。

【0063】また、上記現像液に水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類や界面活性剤を適宜添加したアルカリ性水溶液を現像液として使用することもできる。さらに現像液として、例えばクロロホルム、ベンゼンなどを使用することができる。この場合はネガ型のパターンを得ることができる。

【0064】なお、アルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に現像後、水でリンスする。

【0065】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例中、各種の特性は次のようにして評価した。

【0066】Mw

東ソー(株)製GPCカラム(G2000H₁₁ 2本、G3000H₁₁ 1本、G4000H₁₁ 1本)を用い、流量1.0ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0067】感度

本発明の感放射線性樹脂組成物溶液を、シリコンウェハ上に回転塗布した後、100℃で2分間ベーキングを行い、形成されたレジスト膜にマスクを介して放射線照射した。ここで、放射線照射にはキャノン製KrFエキシマレーザー(248nm)照射装置FPA4500を用いた。その後100℃で2分間ベーキングを行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液として用い、25℃で1分間現像し、次いで水で30秒間リンスし、乾燥してウェハ上にレジストパターンを形成させ、0.4μmのライン・アンド・スペースパターンが設計方法通りに形成される露光量を感度とした。

【0068】パターン形状

走査型電子顕微鏡を用い、レジストパターンの方形状断面の下辺長Aと上辺長Bを測定し、 $0.85 \leq B/A \leq 1$ である場合をパターン形状が良好であると判断した。ただし、パターン形状が裾を引いていたり、逆テーパ状になっている場合は、B/Aが上記範囲に入っていないと不良と判断した。

【0069】解像度

レジストのラインアンドスペースパターンが解像した最小の寸法を走査型電子顕微鏡を用いて測定した。

【0070】合成例1

4-カルボキシメチルスチレン81gを無水ジオキサン250mlに溶解し、室温でイソブテンガスを通じることにより反応させた後、ジオキサンを留去した。次に反応生成物を酢酸エチル250mlに溶解し、未反応の4-カルボキシメチルスチレンを水で抽出除去した後、酢酸エチルを留去して、4-*t*-ブトキシカルボニルメチルスチレンを得た。得られた4-*t*-ブトキシカルボニルメチルスチレン22gをジオキサン100mlに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を用いて70℃で6時間反応させた。反応溶液をメタノールで凝固し、重合体を濾別後、一晚真空乾燥し、重合体(A-1)を得た。重合体(A-1)のMwは18,000であった。

【0071】合成例2

合成例1で得られた重合体(A-1)15gをジオキサン100mlに溶解し、希硫酸10mlを加え、90℃で1時間反応した。反応溶液をヘキサンに滴下することによって重合体を凝固し、濾別後、真空乾燥して重合体(A-2)を得た。重合体(A-2)のMwは17,000で4-カルボキシメチルスチレンと4-*t*-ブトキシカルボニルメチルスチレンの繰り返し単位数の比が2:8の共重合体であった。

【0072】合成例3

無水マレイン酸1.0gをジオキサン150mlに溶解し、4-*t*-ブトキシカルボニルメチルスチレン22gを滴下しながら、AIBNを用いて65℃で6時間反応させた。反応溶液をメタノールで凝固し、重合体を濾別後、一晚真空乾燥し、重合体(A-3)を得た。重合体(A-3)のMwは32,000で4-*t*-ブチルカルボキシメチルスチレンと無水マレイン酸の繰り返し単位数の比が1:1の重合体であった。

【0073】合成例4

4-ビニルベンジルアルコール134gをジオキサン300mlに溶解し、AIBNを用いて70℃で6時間反応させた。反応溶液をヘキサンで凝固し、重合体を精製、濾別後、一晚真空乾燥し、ポリ(ビニルベンジルアルコール)を得た。得られたポリ(ビニルベンジルアルコール)27gをN-メチルプロリドン100mlに溶解し、金属ナトリウム1.8gを反応させた後、プロモ酢酸*t*-ブチルを添加し、60℃で6時間反応させた。この反応溶液をヘキサンで凝固し、重合体を精製、濾別後、一晚真空乾燥して、重合体(A-4)を得た。重合体(A-4)はMwは13,000でベンジルアルコールの水酸基の35%が*t*-ブトキシカルボニルメトキシ基で置換された構造であった。

【0074】合成例5

4-ビニル安息香酸*t*-ブチル(繰り返し単位 α)51gと4-イソプロペニルフェノール(繰り返し単位 β)268gを無水ジオキサン250mlに溶解し、AIB

Nを用いて70℃で6時間反応させた。反応溶液をヘキサンで凝固し、重合体を精製、濾別後、一晚真空乾燥し、重合体(B-1)を得た。重合体(B-1)のMwは10,000であり、繰り返し単位 α と β の数の比率は30:70であった。

【0075】合成例6

3-ビニル安息香酸*t*-ベンチル(繰り返し単位 α)65gとスチレン(繰り返し単位 β)75gを無水トルエン400mlに溶解し、AIBNを用いて65℃で6時間反応させた。反応溶液をメタノールで凝固し、重合体を精製、濾別後、一晚真空乾燥し、重合体(B-2)を得た。重合体(B-2)のMwは8,000であり、繰り返し単位 α と β の数の比率は28:72であった。

【0076】合成例7

4-*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン50gをジオキサン100mlに溶解し、AIBNを用いて70℃で6時間反応させた。反応溶液をヘキサンで凝固し、重合体を精製、濾別後、一晚真空乾燥し、重合体(C)を得た。重合体(C)のMwは15,000であった。

【0077】合成例8

4-ビニル安息香酸*t*-ブチル51gを無水ジオキサン250mlに溶解し、AIBNを用いて70℃で6時間反応させた。反応溶液をメタノールで凝固し、重合体を精製、濾別後、一晚真空乾燥し、重合体(D)を得た。重合体(D)のMwは13,000であった。

【0078】以上の合成例1~8で合成した各重合体は以下の構成単位を有する。

【0079】

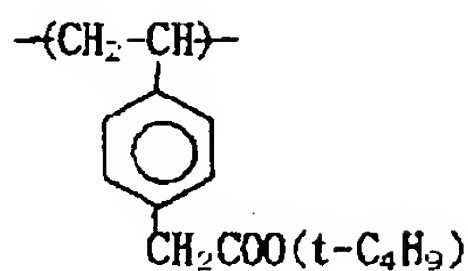
【化16】

(15)

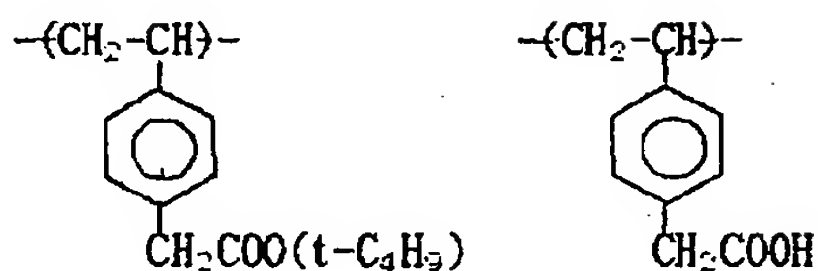
特開平6-161111

27

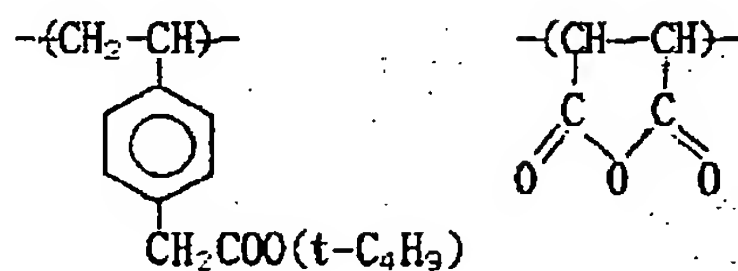
重合体 (A-1)



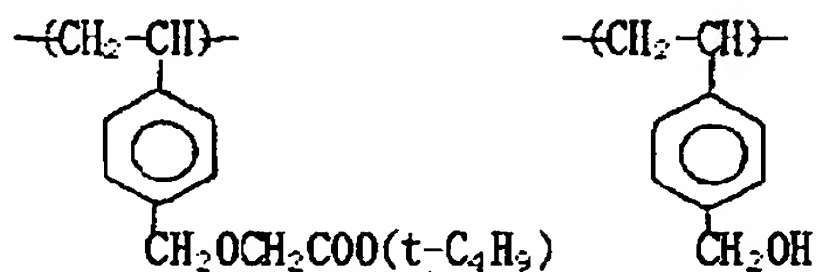
重合体 (A-2)



重合体 (A-3)



重合体 (A-4)

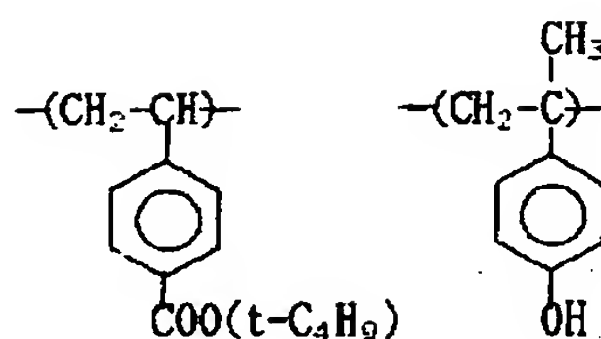


【0080】

【化17】

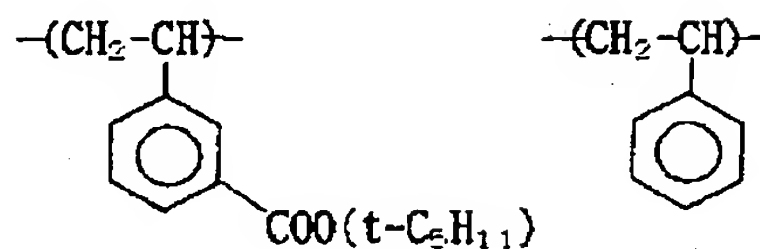
28

重合体 (B-1)



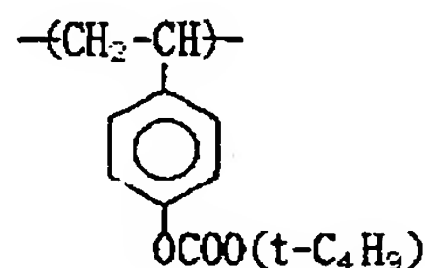
10

重合体 (B-2)



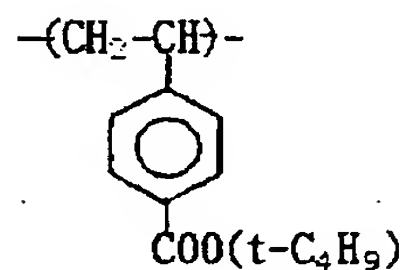
20

重合体 (C)



30

重合体 (D)



【0081】実施例1~8、比較例1~3

前記合成例で得た重合体100重量部と表1に示した他の成分を混合し、調製した溶液を孔径0.2 μmのフィルターで精密濾過することにより異物を除去して得た感放射線性樹脂組成物溶液を用いて、レジストパターンを形成した。得られた結果を表1に示した。

【0082】

【表1】

表1

| | 重合体 | 他の成分 | 感度 (mJ/cm ²) | パターン形状 | 解像度 (μm) |
|------|-----|------|-----------------------------|--------|-------------|
| 実施例1 | A-1 | ① | 33 | 良好 | 0.32 |
| 実施例2 | A-2 | ② | 41 | 良好 | 0.32 |
| 実施例3 | A-3 | ③ | 17 | 良好 | 0.32 |
| 実施例4 | A-4 | ③ | 8 | 良好 | 0.32 |
| 実施例5 | B-1 | ① | 33 | 良好 | 0.32 |
| 実施例6 | B-1 | ② | 41 | 良好 | 0.32 |
| 実施例7 | B-1 | ③ | 8 | 良好 | 0.32 |
| 実施例8 | B-2 | ③ | 32 | 良好 | 0.32 |
| 比較例1 | C | ③ | | 不良 | 0.55 |
| 比較例2 | D | ② | 200 | 不良 | 0.40 |
| 比較例3 | D | ③ | 120 | 不良 | 0.40 |

【0083】なお表1の他の成分は下記の如くであり、感放射線性酸形成剤と溶剤とからなる。

①ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート5重量部、メチルセロソルブ300重量部

②ジフェニルヨードニウム4-メチルベンゼンスルホネート4重量部、メチルセロソルブ350重量部

③トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート4重量部、メチル-3-メトキシプロピオネート300重量部

【0084】表1の結果から、樹脂(A)、樹脂(B)

を用いる本発明の組成物(実施例1~8)は感度、パターン形状、解像度においてより優れたレジストであることが分かる。

【0085】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、高感度で、パターン形状、解像性能などの性能に優れる。また、本発明の感放射線性樹脂組成物はエキシマレーザーなどの遠紫外線の如き放射線を用いる微細加工に有用なレジスト材料用として好適である。